

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 22 a, 35/08

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2012 152

Aktenzeichen: P 20 12 152.2

Anmeldetag: 14. März 1970

Offenlegungstag: 23. September 1971

Ausstellungspriorität: —

Best Available Copy

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Pigmentfarbstoffgemische aus Disazofarbstoffen
und Verfahren zu deren Herstellung

(51)

Zusatz zu: —

(52)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Kühne, Rudolf, Dr., 6000 Frankfurt-Schwanheim;
Hamal, Heinrich, 6231 Schwalbach;
Geißler, Georg, Dr., 6230 Frankfurt-Unterliederbach;
Herbst, Willy, Dr., 6238 Hofheim;
Ribka, Joachim, Dr., 6050 Offenbach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2012152

Aktenzeichen:

HOE 70/F 034

Datum: 13. März 1970

Dr.B/sr

Pigmentfarbstoffgemische aus Disazofarbstoffen und Verfahren
zu deren Herstellung

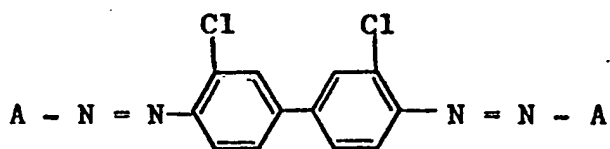
Disazopigmente der Acetessigsäurearylamid- und der 1-Aryl-pyrazolon-(5)-Reihe, z. B. die Kupplungsprodukte von 1 Mol tetrazotiertem 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl auf 2 Mol 2-Acetoacetyl-amino-anisol oder auf 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon(5), haben als gelbe und orange Pigmente für das graphische Gewerbe große wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Diese Pigmente zeichnen sich vor allem durch große Lösungsmittelbeständigkeit und hohe Farbkraft aus, wovon die letztere in Korrelation steht zu einer hohen spezifischen Oberfläche bzw. zum Vorhandensein sehr kleiner Pigmentteilchen. Das hat wiederum zur Folge, daß die genannten Pigmente bei der Herstellung von Druckfarben in physikalisch-chemische Wechselwirkung treten mit den verwendeten Lösungs- und Bindemitteln unter Ausbildung relativ stabiler Gelstrukturen mit entsprechend ungünstigen rheologischen Eigenschaften. Dieser Nachteil ist mehrfach in der Literatur erwähnt worden, z. B. von F. M. Smith in "Paint Manufacture" August 1957, Seite 296 und von G. Wormald in "Paint and Varnish Production" April 1957, Seite 56.

Die Entwicklung im graphischen Gewerbe tendiert in den letzten Jahren immer mehr in Richtung sehr schnell laufender Druckmaschinen, für die im gesteigerten Maße sehr farbstarke und sehr gut fließfähige Druckfarben gefordert werden, die für den Mehrfarbendruck noch zusätzlich eine hohe Transparenz aufweisen sollen. Aus der Deutschen Patentschrift 1 155 755 ist

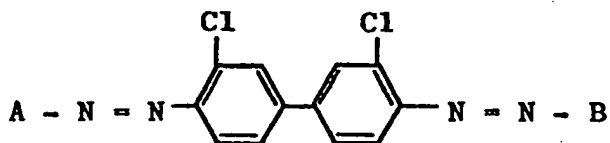
bekannt, daß derartige Pigmente durch eine Nachbehandlung mit organischen Lösungsmitteln in ihren rheologischen Eigenschaften verbessert werden können.

Die Forderung nach höherer Farbstärke und nach höherer Transparenz läßt sich jedoch mit dem genannten Verfahren in vielen Fällen nicht verwirklichen. In den meisten Fällen ist die durch die genannte Lösungsmittelbehandlung erzielte Verbesserung des Fließverhaltens mit einem Abfall der Transparenz verbunden, der mitunter ein recht erhebliches Ausmaß annehmen kann. Das heißt, die derart behandelten Pigmente führen zu einer Erhöhung der Deckfähigkeit, die in Druckfarben, insbesondere solchen für den Mehrfarbendruck, äußerst unerwünscht ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun neue Pigmentfarbstoffgemische aus 2, 3 oder 4 verschiedenen symmetrischen Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel



und 1, 3 oder 6 verschiedenen asymmetrischen Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin A und B Reste der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe, die noch durch eine oder zwei Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, bedeuten, wobei sich jedoch der Rest A stets vom Rest B unterscheidet, und worin der Anteil der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffe im Pigment-

gemisch etwa 0,5 bis 20 Mol-% beträgt, und ein Verfahren zu deren Herstellung, bei dem man tetrazotiertes 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl mit einem Gemisch von Kupplungskomponenten, das aus einer oder zwei verschiedenen Kupplungskomponenten der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe und zu etwa 0,5 bis 20 Mol-% aus einer oder zwei verschiedenen Kupplungskomponenten der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe, die durch eine oder zwei Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sind, besteht, in einem Molverhältnis von etwa 1 : 2 kuppelt. Der Anteil der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffe im Pigmentgemisch bzw. im Gemisch der Kupplungskomponenten beträgt vorzugsweise etwa 1 bis 5 Mol-%.

Es wird angenommen, daß ein mehr oder weniger großer Anteil der polaren Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffe, die hier als Zusatzfarbstoffe bezeichnet werden sollen, auf der Oberfläche des Hauptfarbstoffs adsorptiv orientiert ist.

Als Kupplungskomponenten der Acetessigsäurearylamidreihe können beispielsweise die folgenden Verbindungen verwendet werden:

Acetoacetyl-amino-benzol, 2-Acetoacetyl-amino-toluol, 4-Acetoacetyl-amino-toluol, 2-Acetoacetyl-amino-anisol, 4-Acetoacetyl-amino-anisol, 2-Acetoacetyl-amino-phenetol, 4-Acetoacetyl-amino-phenetol, 1-Acetoacetyl-amino-2,4-dimethylbenzol, 1-Acetoacetyl-amino-2,4-dimethoxy-benzol, 1-Acetoacetyl-amino-2,5-dimethoxy-benzol, 1-Acetoacetyl-amino-2,5-dichlorbenzol, 1-Acetoacetyl-amino-2,5-dimethoxy-4-chlor-benzol, 5-Chlor-2-acetoacetyl-amino-toluol, 3-Chlor-4-acetoacetyl-amino-toluol, 1-Acetoacetyl-amino-naphthalin, 2-Acetoacetyl-amino-naphthalin und andere Acetessigsäurearylamide ähnlicher Konstitution.

Beispiele für Kupplungskomponenten der 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5), 1-(p-Tolyl)-3-methylpyrazolon-(5), 1-Phenyl-+) Pyrazolonreihe sind:

109839/1471

BAD ORIGINAL

3-carbäthoxy-pyrazolon-(5) und andere 1-Arylpyrazolone -(5), die im Phenylkern noch einen oder mehrere Substituenten tragen können, wie z. B. Halogenatome, Methyl- oder Alkoxygruppen, oder deren Arylkern sich vom 1-Amino-naphthalin oder vom 2-Amino-naphthalin ableitet, oder die eine vergleichbare Konstitution aufweisen.

Als geeignete polare Zusatzkomponenten aus der Reihe der Acetessigsäurearylamide seien z. B. die folgenden genannt:
 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure, 3-Acetoacetyl-amino-benzoesäure, 4-acetoacetyl-amino-benzoesäure, 2-Acetoacetyl-amino-toluol-4-carbonsäure, 3-Acetoacetyl-amino-toluol-4-carbonsäure, 2-Chlor-4-acetoacetyl-amino-benzoesäure, 3-Chlor-4-acetoacetyl-amino-benzoesäure, 4-Acetoacetyl-amino-2-hydroxy-benzoesäure, 5-Acetoacetyl-amino-2-hydroxy-benzoesäure, 1-Acetoacetyl-amino-benzol-3,5-dicarbon-säure, 2-Acetoacetylaminobenzol-sulfonsäure, 3-Acetoacetylaminobenzol-sulfonsäure, 4-Acetoacetylaminobenzol-sulfonsäure, 1-Acetoacetylaminonaphthalin-4-sulfonsäure und andere ähnlich substituierte Acetessigsäurearylamide.

Als Kupplungskomponenten mit polaren Gruppen der Pyrazolonreihe können beispielsweise verwendet werden:
 1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-(4'-Carboxyphenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-(6'-Chlor-2'-methyl-4'-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-carboxy-pyrazolon-(5), 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-pyrazolon-(5) und andere ähnlich substituierte Pyrazolone.

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt durch Kupplung nach an sich bekannten Verfahren, wobei vorzugsweise in wäßrigem Medium gearbeitet wird, und wobei ein Zusatz von Netz- oder Dispergiermitteln aus der Reihe der nichtionogenen, kationischen oder anionischen grenzflächenaktiven Substanzen zweckmäßig sein kann. Desgleichen kann es in einigen Fällen günstig sein, die Kupplung in Gegenwart organischer Lösungsmittel, wie z. B.

Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Dioxan oder Tetrahydrofuran vorzunehmen. Vielfach ist es auch für die Kornbeschaffenheit des Pigmentes vorteilhaft, die erhaltene Pigmentsuspension einer thermischen Nachbehandlung zu unterziehen, sie z. B. einige Zeit auf höhere Temperatur zu erhitzen oder zu kochen. Hierbei kann der Effekt der thermischen Nachbehandlung noch durch Zugabe geringer Mengen organischer Lösungsmittel, wie Pyridin, Halogenbenzole, Halogen-naphthaline oder Phthalsäurealkylester, beschleunigt oder gesteigert werden.

Die Zugabe der Zusatzkomponente kann vor oder während der Kupplung erfolgen, auch können mehrere der erfindungsgemäß verwendeten Komponenten zum Einsatz kommen, wobei beispielsweise eine der Zusatzkomponenten vor der Kupplung zugesetzt werden kann, während die zweite Zusatzkomponente in gelöster Form gleichzeitig mit der Tetrazolösung, aber getrennt von dieser, einläuft.

Wenngleich die Verwendung von zwei Kupplungskomponenten, d. h. einer Hauptkomponente und einer polaren Zusatzkomponente, die bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens darstellt, kann es in verschiedenen Fällen zweckmäßig sein, die Arbeitsweise so abzuwandeln, daß man die Tetrazolösung auf ein Gemisch von zwei oder drei Hauptkomponenten und mindestens einer der genannten polaren Zusatzkomponenten einwirken läßt.

Die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Pigmente können weiterhin in der Kuppelbrühe oder im Preßkuchen nach üblichen Verfahren verschnitten werden, beispielsweise mit Metallsalzen höherer Fettsäuren, mit Metallresinaten oder mit den freien gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren selbst, desgleichen auch mit freien Harzsäuren, wie sie durch Säurefällung von Alkaliresinaten erhalten werden. Außerdem ist die Einarbeitung von Mineralölen, fetten Ölen oder Fetten in Substanz oder in emulgierter Form möglich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentgemische zeichnen sich gegenüber den entsprechenden ohne Zusatz von polaren Kupplungskomponenten hergestellten Pigmenten insbesondere durch ein wesentlich verbessertes rheologisches Verhalten und eine ganz erheblich gesteigerte Farbstärke aus. Weiterhin sind in den meisten Fällen mit den modifizierten Pigmenten reinere Farbtöne zu erzielen mit einer, insbesondere bei bestimmten Gelbpigmenten, sehr erwünschten Grünverschiebung der Nuance. Desgleichen ist eine gesteigerte Transparenz bei den mit den modifizierten Pigmenten hergestellten Drucken feststellbar. Pigmente, die beim Dispergieren in lösungsmittelhaltigen Bindemitteln und beim Lagern der entsprechenden Farben zum Umkristallisieren neigen, wie z. B. das Kupplungsprodukt von 1 Mol tetrazotiertem 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl auf 2 Mol 2-Acetoacetyl-amino-toluol, werden hinsichtlich der Lagerstabilität ganz wesentlich verbessert.

Die Beurteilung der Farbstärke erfolgt durch visuellen Vergleich der Anfärbung von Zinkoxyd-Leinölpasten. Dazu wird das Pigment und ein Vergleichsfarbstoff mit einem standardisierten, aus Zinkoxyd bestehendem Weißpigment im Verhältnis 1 : 20 (in einigen Fällen zweckmäßiger im Verhältnis 1 : 80) und mit der erforderlichen, in beiden Fällen gleichen Menge Leinöl auf einer üblichen Tellerreibmaschine 3 x 100 Umdrehungen ausgerieben. Die erhaltenen Farbpasten werden derart auf eine Glasplatte ausgestrichen, daß sich die beiden Abstriche unmittelbar berühren. Die Beurteilung wird von der Rückseite der Platte vorgenommen. Nunmehr wird in weiteren Ausreibungen durch schrittweise Variation der Menge des zu prüfenden Pigmentes diejenige Pigmentmenge ermittelt, die farbstärkegleich ist mit 100 Teilen des Vergleichspigmentes. Die Methode gestattet weiterhin einen sehr guten Vergleich der Nuance und der Reinheit des Farbtönen. Die in den Beispielen aufgeführten Angaben über Farbstärke, Nuance und Reinheit beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf diese Prüfmethode.

Die Prüfung des rheologischen Verhaltens erfolgt in einem handelsüblichen Tiefdruckfirnis auf Basis Phenolharz/Toluol mit einem Festkörpergehalt von 50 %. Die Druckfarbe, bestehend aus 15 % Pigment, 20 % Toluol und 65 % des beschriebenen Firnis, wird 15 Minuten lang in einem Attritor mit 400 Umdrehungen/Minute und Mahlkörperdurchmesser von 3 mm angerieben. 24 Stunden nach Beendigung der Anreibung wird die Fließkurve in einem registrierenden Strukturviskosimeter aufgenommen. Die im folgenden angegebenen Fließwerte werden unter Annahme eines Bingham'schen Körpers für die Druckfarbe aus der Fließkurve errechnet. Sie erweisen sich bei Farben und Lacken etwa gleichen spezifischen Gewichtes als direkt proportional der DIN-Becher Auslaufzeit (vgl. DIN Nr. 53211); große Zahlenwerte des Fließwertes entsprechen langen Auslaufzeiten. Die in den Beispielen angegebenen Fließwerte beziehen sich auf diese Arbeitsweise.

Für die Beurteilung der Transparenz wird die Druckfarbe auf Schwarzgrund gedruckt und mit einem aus dem Vergleichspigment erhaltenen Druck verglichen.

Die Anwendung der erfindungsgemäß modifizierten Pigmente ist jedoch keineswegs auf den Sektor des graphischen Druckes beschränkt. Die neuen Pigmente können aufgrund ihrer hohen Farbstärke auch in Lacken z. B. in lufttrocknenden Lacken auf Basis langöliger Alkydharze mit Erfolg eingesetzt werden und zwar insbesondere in Fällen, bei denen neben hoher Farbstärke eine hohe Transparenz erwünscht ist. Desgleichen können einige der neuen Pigmente vorteilhaft zum Einfärben von plastischen Massen z. B. von Weich-Polyvinylchlorid Verwendung finden.

Da die anwendungstechnischen Eigenschaften eines Pigmentes vielfach weitgehend von der verwendeten Kupplungsmethode abhängig sind, wurden in den Beispielen die modifizierten Pigmente mit den nach der gleichen Vorschrift, aber ohne polare Zusatzkomponenten hergestellten Pigmenten verglichen. In den Beispielen verhalten sich Gewichtsteile zu Volumenteilen wie Gramm zu Milliliter.

Beispiel 1

Tetrazolösung

25,3 Gewichtsteile 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl werden mit 100 Volumenteilen 5n Salzsäure mehrere Stunden bei Raumtemperatur verrührt, anschließend mit 150 Gewichtsteilen Eis versetzt und bei einer Temperatur zwischen 0° und +5°C mit 40,5 Volumenteilen 5n Natriumnitritlösung auf übliche Weise tetrazotiert. Nach Klären der erhaltenen Tetrazolösung wird überschüssiges Nitrit mit einer ausreichenden Menge Amidosulfosäure entfernt.

Kupplungssuspension

34,02 Gewichtsteile Acetoacetyl-amino-benzol als Hauptkomponente und 1,90 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-toluol-4-carbonsäure als Zusatzkomponente werden in 300 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 28 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Die erhaltene alkalische Lösung wird am Schnellrührer mit etwa 20 Volumenteilen Eisessig gefällt und auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt. Die beiden Kupplungskomponenten stehen dabei im Verhältnis von 96:4 Mol-%.

Die Kupplung erfolgt innerhalb von 90 Minuten bei einer Temperatur von 20°C, wobei die Tetrazolösung unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungssuspension einläuft und zwar derart, daß niemals ein Überschuß an Tetrazolösung in der Kuppelbrühe nachweisbar ist. Nach Verbrauch von etwa 2/3 der Gesamtmenge Tetrazolösung werden der Kupplungssuspension noch 50 Volumenteile 4n Natriumacetatlösung zugefügt. Unmittelbar im Anschluß an die Kupplung wird die erhaltene Pigmentsuspension durch Einleiten von Dampf innerhalb von 90 Minuten auf 90°C erhitzt und anschließend noch 30 Minuten bei dieser Temperatur

nachgerührt. Durch Zugabe von kaltem Wasser wird nunmehr auf 60 - 70°C abgekühlt, abgesaugt und auf der Nutsche mit reichlich Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt in einem Umluftschrank bei 50° - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein gelbes Pigment erhalten.

Vergleichsfarbstoff 1

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur Acetoacetylaminobenzol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 35,44 Gewichtsteilen.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 75 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 1. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 2280, während die aus dem Vergleichsfarbstoff 1 hergestellte Druckfarbe den Fließwert 9900 aufweist.

Beispiel 2

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben von Beispiel 1 mit der Abänderung, daß an Stelle der in Beispiel 1 angegebenen Zusatzkomponente 2,12 Gewichtsteile 1-Acetoacetylaminobenzol-3,5-dicarbonsäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 96 : 4 Mol-%.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 80 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 1. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 2100.

Beispiel 3

Die Kupplung erfolgt nach den Angaben von Beispiel 1 mit der Abänderung, daß an Stelle der in Beispiel 1 angegebenen Zusatzkomponente 1,90 Gewichtsteile 4-Acetoacetyl-amino-phenyl-essigsäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei in einem Verhältnis von 96:4 Mol-%.

Bei der Farbstärkeprüfung in einer Zinkoxyd-Leinölpaste bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 zeigen 70 Teile des modifizierten Pigmentes die gleiche Färbekraft wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 1.

Beispiel 4

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben in Beispiel 1 mit der Abänderung, daß an Stelle der in Beispiel 1 angegebenen Zusatzkomponente 1,90 Gewichtsteile 3-Acetoacetyl-amino-toluol-4-carbonsäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 96 : 4 Mol-%. Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 75 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 1.

Beispiel 5

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben von Beispiel 1 mit der Abänderung, daß an Stelle der in Beispiel 1 angegebenen Zusatzkomponente 1,76 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 96:4 Mol-%. Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 80 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine

Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 1. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 2310, während unter gleichen Bedingungen mit dem Vergleichsfarbstoff 1 nur ein Fließwert von 9900 erreicht wird.

Beispiel 6

36,70 Gewichtsteile 2-Acetoacetylaminotoluol als Hauptkomponente und 2,12 Gewichtsteile 1-Acetoacetylaminobenzol-3,5-dicarbonsäure als Zusatzkomponente werden wie in Beispiel 1 angegeben gelöst und ausgefällt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis 96:4 Mol-%. Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl hergestellten Tetrazolösung sowie die Nachbehandlung und Aufarbeitung erfolgen ebenfalls wie in Beispiel 1 angegeben.

Vergleichsfarbstoff 6

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur 2-Acetoacetylaminotoluol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 38,24 Gewichtsteilen.

Bei einem Verhältnis von Duntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 70 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 6. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 36, während die aus dem Vergleichsfarbstoff 6 hergestellte Farbe den Fließwert 1330 aufweist.

Beispiel 7

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben in Beispiel 6 mit der Abänderung, daß als Hauptkomponente 37,48 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-toluol und als Zusatzkomponente 0,88 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 98:2 Mol-%.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 70 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 6. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 18, während Vergleichsfarbstoff 6 zu einem Fließwert von 1330 führt. Ein weiterer Vorzug der mit dem modifizierten Pigment hergestellten Tiefdruckfarbe besteht darin, daß sie stabil ist gegen Farbstärkeverluste durch Rekristallisation bei der Lagerung. Werden die mit dem modifizierten Pigment und mit Vergleichsfarbstoff 6 hergestellten Tiefdruckfarben einem über 6 Tage bei 50°C laufenden Lagerungstest unterworfen, so zeigt sich, daß die mit dem modifizierten Pigment erhaltene Farbe ihre Farbstärke weitgehend beibehält, während die aus Vergleichsbeispiel 6 erhaltene Farbe einen Rückgang der Farbstärke und eine Abtrübung des Farbtones aufweist.

Beispiel 8

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben in Beispiel 6 mit der Abänderung, daß an Stelle der in Beispiel 6 angegebenen Zusatzkomponente 1,90 Gewichtsteile 2-Hydroxy-4-acetoacetyl-amino-benzoesäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 96:4 Mol-%.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 70 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 6.

Beispiel 9

38,95 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-anisol und 2,65 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure werden mit 1000 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 28 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxyd-Lösung aufgelöst. Nach Zugabe von 1,4 Gewichtsteilen eines unten näher beschriebenen Kupplungshilfsmittels wird die erhaltene alkalische Lösung unter Rühren am Schnellrührer mit etwa 20 Volumenteilen Eisessig gefällt und der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 94:6 Mol-%. Das verwendete Kupplungshilfsmittel besteht aus 75 Gewichtsteilen Mineralöl und 25 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer über Halbsulfochlorierung einer KW-Fraktion mit den Siedegrenzen 220 - 230°C und Umsetzung mit Aminoessigsäure gewonnenen Alkylsulfamidoessigsäure.

Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellten Tetrazolösung erfolgt bei einer Temperatur von 20°C. Die Tetrazolösung läuft dabei unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungssuspension ein, und zwar derart, daß die erste Hälfte innerhalb von 15 Minuten zugesetzt wird, während die zweite Hälfte innerhalb weiterer 45 Minuten einläuft. Gleichzeitig wird darauf geachtet, daß niemals ein Überschuß Tetrazolösung in der Kupplungssuspension nachweisbar ist. Nach beendeter Kupplung wird durch Einleiten von Dampf innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhitzt und anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Durch Zugabe von kaltem Wasser wird nunmehr auf 60°C abgekühlt, abgesaugt und auf der Nutsche mit reichlich Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 50 - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein gelbes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 9

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur 2-Acetoacetyl-amino-anisol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 41,44 Gewichtsteilen. Eine aus dem modifizierten Pigment hergestellte 10%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt einen Fließwert von 358, während die aus dem Vergleichsfarbstoff 9 hergestellte Druckfarbe den Fließwert 4060 aufweist. Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 70 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 9.

Beispiel 10

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben von Beispiel 9 mit der Abänderung, daß an Stelle von 2-Acetoacetyl-amino-anisol 38,59 Gewichtsteile 1-Acetoacetyl-amino-2,4-dimethylbenzol eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 94:6 Mol-%.

Vergleichsfarbstoff 10

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur 1-Acetoacetyl-amino-2,4-dimethylbenzol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 41,04 Gewichtsteilen.

den
Zur Prüfung in einem lufttrocknen Lack werden 15 Gewichtsteile Pigment mit 85 Gewichtsteilen eines Bindemittels, bestehend aus 20 % eines langölgigen Alkydharzes und 80 % Lackbenzin, in einer Vibrations-Kugelmühle (Paint Shaker) 30 Minuten dispergiert. Die so erhaltene Mahlpaste wird mit weiterem Bindemittel zu

einem Lack von 5 % Pigmentgehalt verdünnt. Mit diesem sogenannten Volltonlack werden Lackfilme auf weißem und schwarzem Untergrund hergestellt. Die mit dem modifizierten Pigment hergestellten Lackfilme sind bei gleichem Farbton deutlich farbstärker und vor allem ganz erheblich transparenter als die mit dem Vergleichsfarbstoff 10 erhaltenen Lackfilme.

Wird das modifizierte Pigment auf einem Dreiwalzenstuhl in einen handelsüblichen Buchdruckfirnis eingearbeitet, so wird eine Buchdruckfarbe erhalten, die ganz erheblich transparentere Drucke liefert als die unter gleichen Bedingungen aus Vergleichsfarbstoff 10 hergestellte Farbe.

Beispiel 11

32,60 Gewichtsteile Acetoacetylaminobenzol und 4,09 Gewichtsteile 2-Chlor-4-acetoacetyl-amino-benzoesäure werden in 1000 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 28 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxyd-lösung aufgelöst. Zu der alkalischen Lösung werden 0,3 Gewichtsteile eines grenzflächenaktiven Stoffes zugesetzt, der durch Oxäthylierung von p-Nonyl-phenol mit 23 Mol Äthylenoxyd erhalten wurde. Anschließend wird am Schnellrührer mit etwa 20 Volumenteilen Eisessig gefällt und der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 92:8 Mol-%. Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellten Tetrazolösung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.

Vergleichsfarbstoff 11

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur Acetoacetyl-amino-benzol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 35,44 Gewichtsteilen.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1:20 färben 70 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 11.

Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte, 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 20, während die mit dem Vergleichsfarbstoff 11 erhaltene Farbe einen Fließwert von 3700 aufweist.

Beispiel 12

35,26 Gewichtsteile Acetoacetyl-amino-benzol werden gelöst und ausgefällt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Kupplung erfolgt ebenfalls wie in Beispiel 1 angegeben mit einer aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellten Tetrazolösung jedoch mit der Abänderung, daß gleichzeitig mit der Tetrazolösung, aber getrennt von dieser, durch einen zweiten Tropftrichter eine Lösung von 0,26 Gewichtsteilen 3-Acetoacetyl-amino-benzol-sulfonsäure, gelöst in 200 Volumenteilen Wasser, einlaufen. Der Einlauf wird so geregelt, daß dazu insgesamt 80 Minuten benötigt werden. Die weitere Nachbehandlung und die Aufarbeitung erfolgen nach den in Beispiel 1 gemachten Angaben. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 99,5:0,5 Mol-%.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 85 Teile des derart modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 1.

109839/1471

Beispiel 13

19,06 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-anisol (46 Mol-%), 18,88 Gewichtsteile 1-Acetoacetyl-amino-2,4-dimethylbenzol (46 Mol-%) und 3,54 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure (8 Mol-%) werden in 900 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 28 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Nach Zusatz von 1,4 Gewichtsteilen des in Beispiel 9 näher beschriebenen Kupplungshilfsmittels, das vorher in 100 Volumenteilen Wasser emulgiert wurde, wird am Schnellrührer mit etwa 20 Volumenteilen Eisessig ausgefällt und der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Die Kupplung erfolgt bei 20°C, wobei eine gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellte Tetrazolösung innerhalb von 2 Stunden unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungslösung einläuft. Im Anschluß an die Kupplung wird die Kuppelbrühe durch Einleiten von Dampf innerhalb 30 Minuten auf 90°C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur nachgerührt. Danach werden 10 Gewichtsteile 1,2-Dichlor-benzol langsam eingetropft und anschließend wird noch 1 Stunde bei 90°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf 70°C durch Zugabe von kaltem Wasser wird abgesaugt und auf der Nutsche gut mit Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 60°C. Nach dem Mahlen wird ein gelbes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 13

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß lediglich 2-Acetoacetyl-amino-anisol und 1-Acetoacetyl-amino-2,4-dimethylbenzol zum Einsatz kommen, und zwar in den äquivalenten Mengen von 20,72 und 20,52 Gewichtsteilen, einem Verhältnis von 50 : 50 Mol-% entsprechend. Eine aus dem modifizierten Pigment

hergestellte 10%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt einen Fließwert von 10, während die aus dem Vergleichsfarbstoff hergestellte Farbe einen Fließwert von 550 aufweist. Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 70 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 13.

Beispiel 14

51,08 Gewichtsteile 1-Acetoacetyl-amino-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol und 2,65 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure werden in 900 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 56 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Zu der erhaltenen alkalischen Lösung wird nun 1,0 Gewichtsteil eines grenzflächenaktiven Stoffes zugesetzt, der durch Oxäthylierung von Stearylalkohol mit 20 Mol Äthylenoxyd erhalten wurde und den man vorher in etwa 30 Volumenteilen Wasser aufgelöst hat. Nunmehr wird am Schnellrührer mit einer verdünnten Essigsäure gefällt, die zuvor aus 40 Volumenteilen Eisessig und 100 Volumenteilen Wasser bereitet wurde. Anschließend wird der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 94:6 Mol-%.

Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellten Tetrazolösung erfolgt bei 20°C innerhalb von 90 Minuten. Dabei läuft die Tetrazolösung derart unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungssuspension ein, daß in der Kuppelbrühe niemals ein Überschuß nachzuweisen ist. Nach Zugabe von 4/5 der Gesamtmenge an Tetrazolösung läßt die Kupplungsgeschwindigkeit deutlich nach. Zu diesem Zeitpunkt werden der Kuppelbrühe noch 100 Volumenteile Pyridin zugesetzt, worauf die Kupplung normal beendet werden kann. Im Anschluß an die Kupplung wird durch Einleiten von Dampf innerhalb von 30 Minuten auf 80°C erhitzt und noch 20 Minuten bei dieser

109839/1471

ORIGINAL INSPECTED

Temperatur nachgerührt. Durch Zugabe von kaltem Wasser wird auf 50 - 60°C abgekühlt, abgesaugt und auf der Nutsche mit reichlich Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 50 - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein farbintensives gelbes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 14

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß nur 1-Acetoacetyl-amino-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 54,34 Gewichtsteilen. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt einen Fließwert von 280, während die aus dem Vergleichsfarbstoff 14 hergestellte Druckfarbe den Fließwert 6700 aufweist. Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 20 färben 85 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Gewichtsteile von Vergleichsfarbstoff 14.

Beispiel 15

34,42 Gewichtsteile 4-Acetoacetyl-amino-toluol und 4,42 Gewichtsteile 3-Acetoacetyl-amino-benzoesäure werden in 800 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 28 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Zu der erhaltenen alkalischen Lösung wird nun 1,0 Gewichtsteil eines grenzflächenaktiven Stoffes zugesetzt, der durch Oxäthylierung von Stearylalkohol mit 20 Mol Äthylenoxyd erhalten wurde und den man vorher in etwa 30 Volumenteilen Wasser aufgelöst hat. Nunmehr wird am Schnellrührer mit etwa 20 Volumenteilen Eisessig gefällt und der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Haupt- und Zusatzkomponenten stehen dabei im Verhältnis von 90:10 Mol-%.

Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellten Tetrazolösung erfolgt bei 20°C im Zeitraum von etwa 90 Minuten, wobei die Tetrazolösung unter die Oberfläche der intensiv gerührten

109839/1471

BAD ORIGINAL

Kupplungssuspension derart einläuft, daß niemals ein Überschuß von Tetrazolösung in der Kuppelbrühe nachweisbar ist. Nach Beendigung der Kupplung wird durch Einleiten von Dampf innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhitzt und noch 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Durch Zugabe von Wasser wird auf 60° - 70°C abgekühlt, anschließend abgesaugt und auf der Nutsche mit reichlich Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 50° - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein gelbes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 15

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß nur 4-Acetoacetyl-amino-toluol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 38,24 Gewichtsteilen.

Zur Prüfung in einem lufttrocknenden Lack wird nach den Angaben in Beispiel 10 ein Volltonlack hergestellt mit einem Pigmentgehalt von 5 %. Mit diesem Lack werden Lackfilme auf schwarzem und weißem Untergrund hergestellt. Die mit dem modifizierten Pigment hergestellten Lackfilme sind ganz erheblich farbstärker und sehr viel transparenter als die mit dem Vergleichsfarbstoff 15 hergestellten Lackfilme. Zur Beurteilung der Farbstärke in der Weißaufhellung wird der beschriebene Volltonlack aufgehellt mit einem Titandioxyd enthaltenden Weißlack, und zwar im Verhältnis von 1 : 50, bezogen auf Bunt- und Weißpigment. Mit dem derart aufgehellten Lack werden Lackfilme auf Weißgrund hergestellt. Die mit dem modifizierten Pigment erhaltenen Weißaufhellungen sind in der Nuance ganz bedeutend reiner und gleichzeitig erheblich farbstärker. 75 - 80 Teile des modifizierten Pigmentes zeigen dabei die gleiche Färbekraft wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 15. Zur Prüfung in Weich-PVC werden 0,1 % Pigment und 0,5 % Titandioxyd durch Einwalzen (8 Minuten bei 130°C) in einer Weich-PVC-Masse dispergiert.

Gegenüber Vergleichsfarbstoff 15 ist die mit dem modifizierten Pigment erhaltene Färbung bei etwa gleicher Farbstärke in der Nuance etwas grüner. Besonders augenfällig ist dabei die ganz erheblich gesteigerte Farbreinheit.

Beispiel 16

34,42 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-toluol und 4,42 Gewichtsteile 4-Acetoacetyl-amino-benzoesäure werden wie in Beispiel 1 angegeben gelöst und ausgefällt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 90:10 Mol-%.

Die Kupplung erfolgt bei 20°C, wobei eine gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellte Tetrazolösung innerhalb von 90 Minuten unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungssuspension einläuft, und zwar derart, daß niemals ein Tetrazo-Überschuß in der Kuppelbrühe nachweisbar ist. Sobald etwa 2/3 der Tetrazolösung verbraucht sind, werden der Kupplungssuspension noch 50 Volumenteile 4n Natriumacetatlösung zugefügt. Nach beendeter Kupplung wird die erhaltene Pigmentsuspension durch Einleiten von Dampf innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 10 Minuten 10 Gewichtsteile 1,2-Dichlorbenzol eingetropft und anschließend wird noch 1 Stunde bei 90°C nachgerührt. Nach Abkühlen durch Zugabe von kaltem Wasser auf etwa 60°C wird abgesaugt, auf der Nutsche gründlich mit Wasser gewaschen und wie üblich getrocknet und gemahlen. Es wird ein gelbes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 16

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur 2-Acetoacetyl-amino-toluol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 38,24 Gewichtsteilen.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 20 färben 65 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 16. Eine mit dem modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 25, während die aus dem Vergleichsfarbstoff 16 erhaltene Druckfarbe einen Fließwert von 415 aufweist.

Beispiel 17

33,67 Gewichtsteile Acetoacetylaminobenzol und 2,21 Gewichtsteile 2-Acetoacetylaminobenzoessäure werden in 800 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 28 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Die alkalische Lösung wird mit 0,8 Gewichtsteilen eines grenzflächenaktiven Stoffes versetzt, der durch Oxäthylierung von p-Nonylphenol mit 30 Mol Äthylenoxyd erhalten wurde und den man vorher in etwa 30 Volumenteilen Wasser aufgelöst hat. Anschließend wird am Schnellrührer mit 20 Volumenteilen Eisessig gefällt. Der so erhaltene Kupplungssuspension werden noch 5,0 Gewichtsteile Cocosfettaminacetat zugesetzt, die vorher in 50 Volumenteilen Wasser gelöst wurden. Danach wird der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 95:5 Mol-%. Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl hergestellten Tetrazolösung erfolgt bei 20°C, wobei die Tetrazolösung im Zeitraum von 90 Minuten unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungssuspension einläuft. Anschließend wird durch Einleiten von Dampf innerhalb 30 Minuten auf 90°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Nunmehr wird durch Zugabe von kaltem Wasser auf etwa 60°C abgekühlt, abgesaugt und auf der Nutsche mit reichlich Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 50 - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein gelbes Pigmentpulver erhalten.

109839/1471

Vergleichsbeispiel 17

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß nur Acetoacetyl-amino-benzol als Kupplungskomponente eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 35,44 Gewichtsteilen. Eine mit dem derart modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 715, während aus dem Vergleichsfarbstoff 17 eine Farbe erhalten wird, die den Fließwert 1675 aufweist.

Beispiel 18

28,35 Gewichtsteile Acetoacetyl-amino-benzol (80 Mol-%), 4,42 Gewichtsteile 3-Acetoacetyl-amino-benzoesäure (10 Mol-%) und 4,42 Gewichtsteile 4-Acetoacetyl-amino-benzoesäure (10 Mol-%) werden in 800 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 56 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Zu der erhaltenen Lösung wird 1,0 Gewichtsteil eines grenzflächenaktiven Stoffes zugesetzt, der durch Oxäthylierung von Stearylalkohol mit 20 Mol Äthylenoxyd erhalten wurde und den man vorher in etwa 30 Volumenteilen Wasser aufgelöst hat. Anschließend wird am Schnellrührer mit etwa 40 Volumenteilen Eisessig gefällt und der pH-Wert auf 5,5 eingestellt. Die Kupplung erfolgt bei 20°C im Zeitraum von 90 Minuten mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl hergestellten Tetrazolösung. Im Anschluß an die Kupplung wird durch Einleiten von Dampf innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Durch Zugabe von Eis wird rasch auf 60°C abgekühlt und dann weiter auf 25°C erkalten lassen. Nunmehr erfolgt der Verschnitt mit Calciumcolophonat. Nach Zugabe von 10 Gewichtsteilen einer 20%igen Lösung von Calciumchlorid zur Kuppelbrühe wird im Zeitraum von 30 Minuten unter lebhaftem Rühren eine Lösung von Natriumcolophonat eingetropft,

die durch Auflösen von 12 Gewichtsteilen von 50%igem Natriumcolophonat in 200 Volumenteilen Wasser erhalten wurde. Anschließend wird noch 30 Minuten bei 20° - 25°C nachgerührt, danach abgesaugt und auf der Nutsche mit Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 50° - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein gelbes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 18

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß als Kupplungskomponente nur 1-Acetoacetyl-amino-benzol eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 35,44 Gewichtsteilen. Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 80 färben 85 Teile des modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 18. Eine aus dem modifizierten Pigment hergestellte 15%ig pigmentierte Toluol-Tiefdruckfarbe zeigt den Fließwert 215, während die aus dem Vergleichspigment hergestellte Druckfarbe einen Fließwert von 5950 aufweist.

Beispiel 19

36,13 Gewichtsteile 1-(p-Tolyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1,63 Gewichtsteile 1-Phenyl-3-carboxy-pyrazolon-(5) werden in 450 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 19 Volumenteilen einer 33%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Diese Lösung wird mit 500 Volumenteilen Wasser verdünnt und mit 25 Gewichtsteilen Kreide versetzt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 96:4 Mol-%.

Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellten Tetrazolösung erfolgt bei 20°C, wobei die Tetrazolösung

innerhalb von 90 Minuten unter die Oberfläche der intensiv gerührten Kupplungssuspension einläuft. Nach beendeter Kupplung wird mit 5n Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und im Verlauf von 1 Stunde durch Einleiten von Dampf auf Siedetemperatur erhitzt. Es wird 1 Stunde bei Siedetemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von kaltem Wasser auf etwa 60°C abgekühlt. Die Farbstoffsuspension wird abgesaugt und auf der Nutsche mit Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 60°C. Nach dem Mahlen wird ein orange-farbenes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 19

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt aber mit der Abänderung, daß nur 1-(p-Tolyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) als Kupplungskomponente eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 37,65 Gewichtsteilen.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 20 färben 70 Teile des erfindungsgemäß modifizierten Pigmentes eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 19. Zur Prüfung in einem lufttrocknenden Lack wird nach den Angaben in Beispiel 10 ein Volltonlack hergestellt mit einem Pigmentgehalt von 5 %. Mit diesem Lack werden Lackfilme auf schwarzem und weißem Untergrund hergestellt. Die mit dem modifizierten Pigment erhaltenen Lackfilme sind ganz erheblich farbstärker und erheblich transparenter als die aus dem Vergleichsfarbstoff 19 erhältlichen Filme. Im Weißverschnitt (1 : 50 mit Titandioxyd) zeigen 80 Teile des modifizierten Pigmentes die gleiche Färbekraft wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 19. Zur Prüfung in Weich-PVC werden 0,1 % Pigment und 0,5 % Titandioxyd durch Einwalzen (8 Minuten bei 130°C) in einer Weich-PVC-Masse dispergiert. Die mit dem modifizierten Pigment erhaltene Färbung ist erheblich kräftiger als die aus

dem Vergleichsfarbstoff 19 erhaltene Färbung. 80 Teile des modifizierten Pigmentes zeigen die gleiche Färbekraft wie 100 Teile des Vergleichsfarbstoffes.

Beispiel 20

34,48 Gewichtsteile 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 0,61 Gewichtsteile 1-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) werden in 110 Volumenteilen 2n Natriumhydroxydlösung gelöst, mit 800 Volumenteilen Wasser verdünnt und nach Zugabe von 136 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumacetat auf +5°C abgekühlt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 99:1 Mol-%.

Die erforderliche Tetrazoniumsalzlösung wird gemäß Beispiel 1 aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl hergestellt. Zur Kupplung läuft die Pyrazolonlösung unter intensivem Rühren innerhalb von 5 Minuten unter die Oberfläche der gekühlten Tetrazolösung ein, wobei die Temperatur von +10°C nicht überstiegen werden darf. Nach Zugabe der Pyrazolonlösung wird noch 30 Minuten bei +5°C bis +10°C und anschließend noch 90 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Durch Einleiten von Dampf wird nunmehr innerhalb von 15 Minuten auf 90° - 95°C erhitzt und noch 15 Minuten bei dieser Temperatur nachgerührt. Durch Zugabe von kaltem Wasser wird auf etwa 80°C abgekühlt, anschließend abgesaugt und auf der Nutsche mit reichlich Wasser ausgewaschen. Die Trocknung erfolgt im Umluftschrank bei 50° - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein orangefarbenes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 20

Nach dem gleichen Verfahren wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß nur 1-(p-Tolyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) eingesetzt wird, und zwar in der äquivalenten Menge von 34,83 Gewichtsteilen.

Wird das modifizierte Pigment in eine Tiefdruckfarbe auf Toluolbasis mit einer Pigmentierung von 15 % eingearbeitet, so zeigt die erhaltene Farbe einen Fließwert von 350, während die aus dem Vergleichsfarbstoff 20 hergestellte Farbe einen Fließwert von 680 aufweist.

Das modifizierte Pigment eignet sich auch zur Anfärbung von Lacken, Nach der in Beispiel 15 beschriebenen Methode zur Farbstärkebeurteilung in der Weißaufhellung (1 : 50 mit Titandioxyd) zeigen 80 Teile des modifizierten Pigmentes die gleiche Färbekraft wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 20.

Beispiel 21

36,14 Gewichtsteile 1-(p-Tolyl)-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1,76 Gewichtsteile 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure werden mit 450 Volumenteilen Wasser angerührt und durch Zugabe von 19 Volumenteilen einer 33 %igen wäßrigen Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Nach Zugabe von 25 Gewichtsteilen Calciumcarbonat wird mit Wasser auf 1000 Volumenteile aufgefüllt. Haupt- und Zusatzkomponente stehen dabei im Verhältnis von 96 : 4 Mol-%.

Die Kupplung mit einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Tetrazolösung aus 25,3 Gewichtsteilen 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl erfolgt im Zeitraum von 90 Minuten bei einer Temperatur von 20°C. Nach beendeter Kupplung wird durch Zugabe einer ausreichenden Menge von 5n Salzsäure der pH-Wert auf 2,0 eingestellt. Anschließend wird durch Einleiten von Dampf innerhalb einer Stunde auf Siedetemperatur erhitzt und danach noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Durch Zugabe von kaltem Wasser wird die Pigmentsuspension auf 60°C abgekühlt, bei dieser Temperatur abgesaugt und auf der Nutsche reichlich mit Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt in einem Umluftschrank bei 50° - 60°C. Nach dem Mahlen wird ein orange-farbenes Pigmentpulver erhalten.

Vergleichsfarbstoff 21

Nach der gleichen Vorschrift wird ein Vergleichsfarbstoff hergestellt, aber mit der Abänderung, daß anstelle von 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure 1,42 Gewichtsteile, entsprechend 4 Mol-%, Acetoacetyl-amino-benzol eingesetzt werden.

Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 20 färben 85 Teile des modifizierten Pigments eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 21.

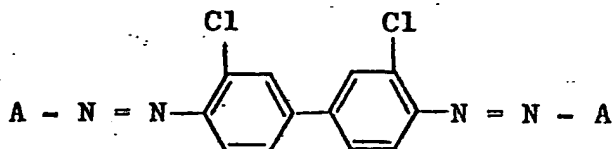
Beispiel 22

Die Kupplung erfolgt entsprechend den Angaben in Beispiel 21, jedoch mit der Abänderung, daß anstelle von 2-Acetoacetyl-amino-benzoesäure 1,76 Gewichtsteile 3-Acetoacetyl-amino-benzoesäure eingesetzt werden. Haupt- und Zusatzkomponente stehen im Verhältnis von 96 : 4 Mol-%.

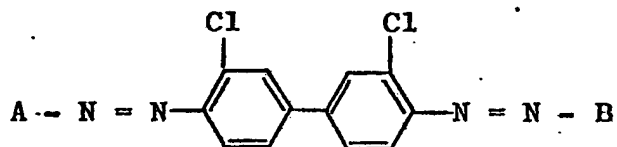
Bei einem Verhältnis von Buntpigment zu Weißpigment von 1 : 20 färben 85 Teile des modifizierten Pigments eine Zinkoxyd-Leinölpaste ebenso stark an wie 100 Teile von Vergleichsfarbstoff 21.

Patentansprüche

1. Pigmentfarbstoffgemische aus 2, 3 oder 4 verschiedenen symmetrischen Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel



und 1, 3 oder 6 verschiedenen asymmetrischen Farbstoffen der allgemeinen Formel



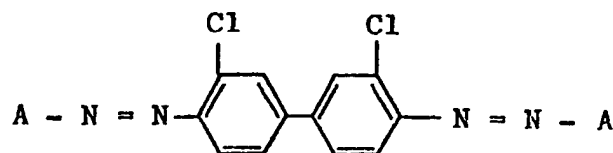
worin A und B Reste der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe, die noch durch eine oder zwei Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, bedeuten, wobei sich jedoch der Rest A stets vom Rest B unterscheidet, und worin der Anteil der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffe im Pigmentgemisch etwa 0,5 bis 20 Mol-% beträgt.

2. Pigmentfarbstoffgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffe im Pigmentgemisch etwa 1 bis 5 Mol-% beträgt.

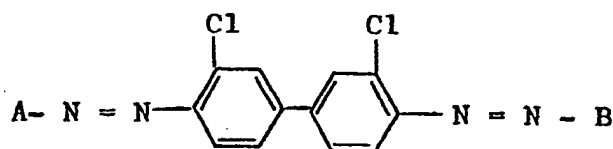
3. Verfahren zur Herstellung von Pigmentfarbstoffgemischen aus 2, 3 oder 4 verschiedenen symmetrischen Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel

109839/1471

ORIGINAL INSPECTED



und 1, 3 oder 6 verschiedenen asymmetrischen Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin A und B Reste der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe, die noch durch eine oder zwei Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, bedeuten, wobei sich jedoch der Rest A stets vom Rest B unterscheidet, und worin der Anteil der Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltenden Farbstoffe im Pigmentgemisch etwa 0,5 bis 20 Mol-% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß man tetrazotiertes 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl mit einem Gemisch von Kupplungskomponenten, das aus einer oder zwei verschiedenen Kupplungskomponenten der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe und zu etwa 0,5 bis 20 Mol-% aus einer oder zwei verschiedenen Kupplungskomponenten der Acetessigsäurearylamid- und/oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe, die durch eine oder zwei Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sind, besteht, in einem Molverhältnis von etwa 1 : 2 kuppelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Kupplungskomponenten verwendet, das zu etwa 1 bis 5 Mol-% aus Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kupplungskomponenten besteht.

109839/1671

ORIGINAL INSPECTED

5. Druckfarben, Lacke und Kunststoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Pigmentfarbstoffgemischen nach Anspruch 1.

109839/1471

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#)
[Print](#)

L24: Entry 17 of 17

File: DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1971-62087S
 DERWENT-WEEK: 200399
 COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pigment dye mixtures of disazocmpds

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
HOECHST AG	FARH

PRIORITY-DATA: 1970DE-2012152 (March 14, 1970)

[Search Selected](#)
[Search ALL](#)
[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> DE 2012152 A			000	
<input type="checkbox"/> JP 46002827 A			000	
<input type="checkbox"/> FR 2084544 A			000	
<input type="checkbox"/> DE 2012152 B			000	
<input type="checkbox"/> US 3759731 A			000	
<input type="checkbox"/> GB 1339068 A			000	
<input type="checkbox"/> CH 555880 A	November 15, 1974		000	
<input type="checkbox"/> JP 80049087 B	December 9, 1980		000	

INT-CL (IPC): C08K 1/74; C09B 35/08; C09D 11/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2012152A

BASIC-ABSTRACT:

Pigment dye mixtures of 2, 3 or 4 diff. symmetric disazo dyes (I) A-N=N- - -N=N-A and 1, 3, or 6 diff. asymmetric dyes (II) A-N=N- - -N=N-B where A and B are radicals of acetoacetic acid arylamide and/or 1-arylpyrazole-(5) series which can be further substd by one or two -COOH or -SO3H gps., but A is always diff. from B. Also the portion of dye containing -COOH or -SO3H gps is 0.5-20 mol % of the mixture.

TITLE-TERMS: PIGMENT DYE MIXTURE

DERWENT-CLASS: E21 G02

CPI-CODES: E21-B06; E21-C21; G02-A03; G02-A04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*
 Fragmentation Code

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.